



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
 18.08.1999 Patentblatt 1999/33(51) Int. Cl.⁶: **C08F 220/58, C08F 220/54,**
C08F 220/60, C08F 220/34,
C08F 226/02, C08F 210/14,
C08F 216/14, C08F 246/00,
C04B 24/16

(21) Anmeldenummer: 99103065.1

(22) Anmeldetag: 16.02.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
 AL LT LV MK RO SI

- Huber, Christian
 84518 Garching (DE)
- Schuhbeck, Manfred
 83308 Trostberg (DE)
- Weichmann, Josef, Dr.
 84568 Pleiskirchen (DE)
- Kern, Alfred, Dr.
 84558 Kirchweidach (DE)

(30) Priorität: 17.02.1998 DE 19806482

(71) Anmelder:
 SKW Trostberg
 Aktiengesellschaft
 83308 Trostberg (DE)

(74) Vertreter:
 Weiss, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr. et al
 Patentanwälte
 Weickmann & Partner,
 Kopernikusstrasse 9
 81679 München (DE)

(72) Erfinder:

- Albrecht, Gerhard, Dr.
 83342 Tacherting (DE)

(54) Wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige Copolymere, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

(57) Es werden wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige Copolymere auf Basis von (Meth-)Acrylamid-alkylsulfonsäuren und (Meth-) Acrylamid bzw. N-Vinyl-Verbindungen beschrieben sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für wäßrige Baustoffsysteme oder für wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme. Die erfindungsgemäßen Copolymere stellen auch bei relativ geringen Einsatzmengen hochwirksame und gut verträgliche Wasserretentionsmittel in solchen Baustoff- und Anstrichsystemen dar.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige Copolymeren, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Copolymeren in wäßrigen Baustoffsystmen auf der Basis hydraulischer Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. sowie in wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen.

[0002] Üblicherweise werden wasserlösliche nichtionische Abkömmlinge von Polysacchariden, insbesondere Cellulose- und Stärkederivate, in wäßrigen Baustoffmischungen verwendet, um das unerwünschte Verdunsten des für die Hydratation und Verarbeitung erforderlichen Wassers bzw. dessen Abfließen in den Untergrund zu verzögern bzw. zu verhindern.

[0003] Die Möglichkeit, den Wasserhaushalt in Anstrichsystemen, Putzen, Klebemörteln, Spachtelmassen und Fugenfüllern, aber auch in Spritzbetonen für den Tunnelbau sowie in Unterwasserbetonen durch derartige Zusätze zu kontrollieren, hat weitreichende praktische Konsequenzen. Es werden hierdurch nämlich sowohl die Eigenschaften des Baustoffs im verarbeitungsfähigen Zustand als auch seine Eigenschaften im erhärteten bzw. getrockneten Zustand maßgeblich beeinflußt. Über die zentrale Funktion der Wasserretention beeinflussen derartige Zusätze daher auch Konsistenz (Plastizität), offene Zeit, Glättvermögen, Segregation, Klebrigkeit, Haftung (am Untergrund und am Werkzeug), Standfestigkeit und Abrutschwiderstand sowie Haftzug- und Druckfestigkeit bzw. Schwindung.

[0004] Die gemäß Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie (4. Auflage, Band 9, Seiten 208 - 210, Verlag Chemie Weinheim) gebräuchlichsten Wasserretentionsmittel sind synthetisch erzeugte nichtionische Cellulose- und Stärkederivate wie Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC) oder Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC). Aber auch mikrobiell erzeugte Polysaccharide wie Welan gum und natürlich vorkommende extraktiv isolierte Polysaccharide (Hydrocolloide) wie Alginate, Xanthane, Carageenane, Galactomannane usw., werden entsprechend dem Stand der Technik zur Regelung des Wasserhaushaltes und der Rheologie von wäßrigen Baustoff- und Anstrichsystemen verwendet.

[0005] In der DE-OS 43 35 437 wird die Herstellung von Alkylcellulosen, z. B. Methylcellulose, aus Natriumcellulose und Methylchlorid beschrieben.

[0006] Die EP-A 292 242 offenbart die Synthese von Hydroxypropylmethylcellulose aus Baumwollinters, Methylchlorid und Propylenoxid, während für die Herstellung der in der DE-OS 33 16 124 beschriebenen HEMC-Derivate Ethylenoxid anstelle von Propylenoxid verwendet wird.

[0007] Nachteilig bei diesen Produkten ist die Verwendung von bekanntermaßen physiologisch bedenklichen Rohstoffen wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Methylchlorid im Herstellprozeß.

[0008] Der Einsatz von nichtionischen Cellulosederivaten im Baustoff- und Anstrichsektor wird in einer Reihe von Druckschriften, so in der DE-OS 39 34 870 beschrieben. Derartige Produkte weisen niedrige thermische Flockungspunkte auf, was dazu führt, daß das Wasserretentionsvermögen bei Temperaturen oberhalb von 30 °C drastisch zurückgeht. Darüber hinaus ist das rheologische Eigenschaftsprofil dieser Produkte in Anstrichsystemen unzureichend, da Pigmente aufgrund fehlender adsorptiver Kräfte der Additive ungenügend dispergiert werden. Durch die Verwendung von Celluloseethern, welche ionische Gruppen enthalten, können diese Probleme gelöst werden.

[0009] So werden z. B. in der US-PS 5,372,642 Methylhydroxyalkylcarboxymethylcellulosen beschrieben, die in kalk- und zementhaltigen Mischungen keinen Abfall der Wasserretention ergeben, wenn die Anwendungstemperatur von 20 auf 40 °C erhöht wird. Eine generelle Unverträglichkeit mit mehrwertigen Kationen, wie Ca^{2+} und Al^{3+} läßt sich jedoch nicht grundsätzlich ausschließen, was zur Ausflockung und damit zur Unwirksamkeit dieser Produkte führen kann.

[0010] Sulfoalkylierte Cellulosederivate werden u. a. in der EP-A 0 554 749 beschrieben. Sie weisen im Vergleich zu carboxymethylierten Produkten eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit mehrwertigen Kationen auf, zeigen jedoch bei Anwendung in Klebemörteln und Putzen abbindeverzögernde Eigenschaften. Ein weiterer Nachteil derartiger Produkte ist die unzureichend hohe Standfestigkeit in Klebemörteln, insbesondere bei Verwendung schwerer Fliesen.

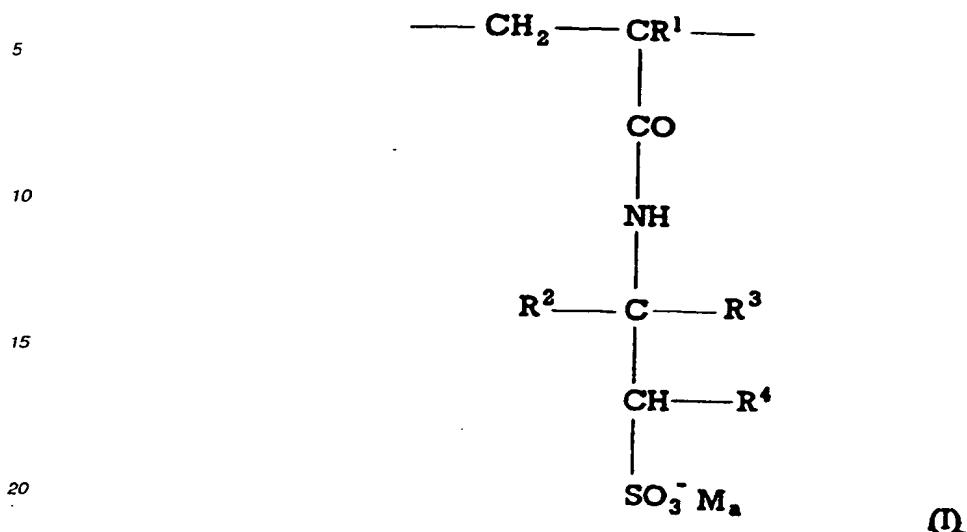
[0011] Eine Erhöhung der Standfestigkeit erreicht man, wie in der US-PS 4,021,257 beschrieben, durch Modifizierung oder Formulierung von Celluloseethern mit Polyacrylamid. Nachteilig hierbei ist jedoch, daß Polyacrylamid unter alkalischen Bedingungen Ammoniak freisetzt, wodurch die Anwendung im Innenbereich problematisch erscheint.

[0012] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche oder wasserquellbare Copolymeren zu entwickeln, bei denen die genannten Nachteile des Standes der Technik mindestens teilweise beseitigt sind und die insbesondere bei vergleichsweise hohen Temperaturen wirken, einfach und umweltverträglich herstellbar sind und darüber hinaus Baustoff- und Anstrichsystemen ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften sowohl im verarbeitungsfähigen als auch im erhärteten bzw. getrockneten Zustand verleihen.

[0013] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Copolymeren entsprechend Anspruch 1 gelöst. Überraschenderweise wurde gezeigt, daß sulfogruppenhaltige Copolymeren auch bei relativ geringen Einsatzmengen hochwirksame und gut verträgliche Wasserretentionsmittel in Baustoff- und Anstrichsystemen darstellen und dabei verbesserte Eigenschaften gegenüber derzeit verwendeten Produkten aufweisen.

[0014] Die Copolymeren entsprechend der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens vier Baugruppen a), b), c)

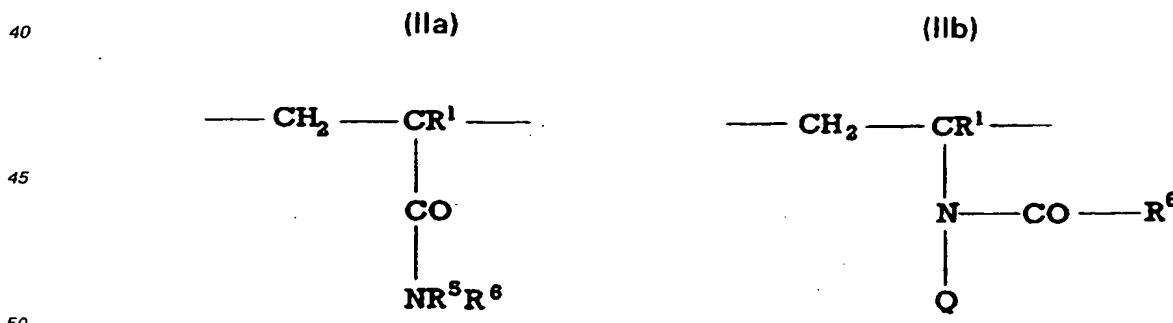
und d). Die erste Baugruppe stellt ein sulfogruppenhaltiges substituiertes Acryl- oder Methacrylderivat der Formel I dar:



25 mit R^1 = Wasserstoff oder Methyl, R^2 , R^3 , R^4 = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, Arylrest mit 6-14 C-Atomen, der ggf. mit $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, z.B. ein ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest und M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium bzw. ein organischer Aminrest sowie $\alpha = 1/2$ oder 1. Als ein- oder zweiwertiges Metallkation finden vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- und/oder Magnesiumionen Verwendung. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C_1 - bis C_{20} -Alkylaminen, C_1 - bis C_{20} -Alkanolaminen, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylaminen und C_6 - bis C_{14} -Arylaminen. Beispiele für entsprechende Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin sowie Diphenylamin in der protonierten Ammoniumform.

30 [0015] Die Baugruppe a) leitet sich ab von Monomeren wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methylbutansulfonsäure, 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure. Besonders bevorzugt ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

35 [0016] Die zweite Baugruppe b) entspricht der Formel IIa) und/oder IIb):



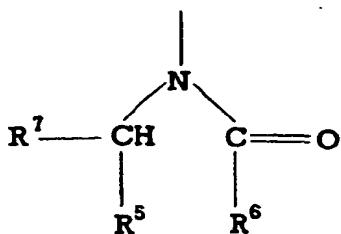
mit der oben beschriebenen Bedeutung für R^1 , R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen. Diese Reste können ggf. einen oder mehreren Substituenten wie etwa Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen enthalten.

55 [0017] Q bedeutet in Formel IIb) Wasserstoff oder $-\text{CHR}^5\text{R}^7$. Im Falle von $\text{Q} \neq \text{H}$ können R^5 und R^6 außerdem in der Struktur IIb) zusammen für eine $-\text{CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}$ -Methylengruppe mit $y = 1$ bis 4 stehen, die unter Einschluß des Restes

der Formel IIb)

5

10



einen fünf- bis achtgliedrigen heterozyklischen Ring bilden kann.

R7 kann ein Wasserstoffatom, einen C1- bis C4-Alkylrest, eine Carbonsäure- oder eine Carboxylatgruppe -COOMa darstellen, wobei M und a die oben genannten Bedeutungen besitzen.

15 [0018] Als Monomere, die die Struktur IIa) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-tertiär Butylacrylamid usw. Beispiele für Monomere als Basis für die Struktur IIb) sind N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon-5-carbonsäure u. a.

20 [0019] Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel III:

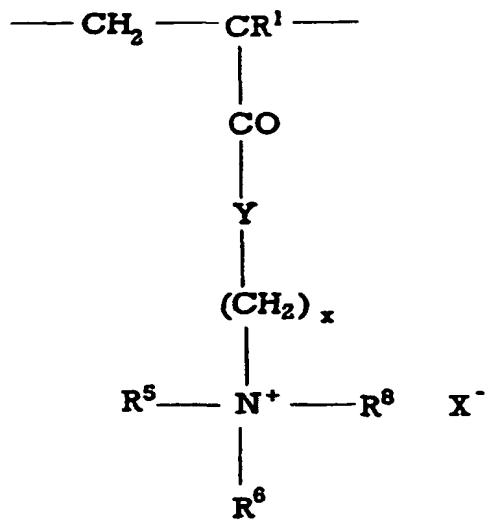
25

30

35

40

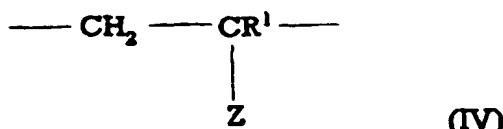
(III)



50 mit X = Anion, insbesondere Halogenid (vorzugsweise Cl, Br), C1- bis C4-Alkylsulfat oder C1- bis C4-Alkylsulfonat, x = 1 bis 6, Y = O, NH oder NR8 mit R8 = R5 bzw. R6 und der oben angegebenen Bedeutung für R5 und R6. Als Monomere, die die Struktureinheit c) bilden können, kommen insbesondere folgende Verbindungen in Frage: [2-(Acryloyloxy)-ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Acryloylamino)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid, [2-(Acryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniummethosulfat, [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid bzw. -methosulfat und [3-(Methacryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid.

[0020] Die vierte Baugruppe d) entspricht der Formel IV

55



mit der oben angegebenen Bedeutung für R^1 sowie $Z = -COO(C_mH_{2m}O)_nR^5$ und $-(CH_2)_pO(C_mH_{2m})_nR^6$ mit $p = 0$ bis 20, $m = 2$ bis 4 und $n = 0$ bis 200. Die Baugruppe d) leitet sich insbesondere ab von Monomeren wie Methylpolyethylenglykol-750-methacrylat, Polyethylenglykol-500-acrylat, Allylpolyethylenglykol-350, Methylpolyethylenglykol-2000-monovinylether, Phenyltriethylenglykolacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Polyethylenglykol-500-vinyloxy-butylether, Methylpolyethylenglykol-block-propylenglykolallylether usw.

[0021] Bei den Monomeren, die die Baugruppen a) bis d) bilden, handelt es sich ausschließlich um einfach ungesättigte Verbindungen, die einen im wesentlichen linearen Aufbau der makromolekularen Struktur ergeben. Für bestimmte Anwendungsgebiete kann jedoch eine Verzweigung oder Vernetzung der Polymerketten von Vorteil sein. Um derartige Strukturen zu bilden, können die erfindungsgemäßen Copolymere von 0,0001 bis 50 Mol-% der Baugruppe e) enthalten, die sich bspw. von Monomeren mit mehr als einer Doppelbindung ableiten, nämlich von di- und triolefinischen Verbindungen mit einem bevorzugten Anteil von 0,001 bis 5 Mol-%. Beispiele für derartige Verbindungen sind Diacrylat- oder Dimethacrylatester von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykol oder Blockcopolymeren aus Ethylen- und Propylenglykol, Diallyl- bzw. Divinylether von Ethylenglykol oder Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol oder 1,6-Hexandiol. Weiterhin verwendbar sind N,N'-Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Methylen-bis-methacrylamid als diolefinische Verbindungen sowie z. B. Trimethylolpropantriacrylat und Triallylisocyanurat als triolefinische Monomere.

[0022] Außerdem kann sich die Baugruppe e) auch von monoolefinischen polymerisationsfähigen Verbindungen bspw. auf Acryl- oder Vinylbasis mit einem bevorzugten Anteil von 0,1 bis 30 Mol-% ableiten. Als Beispiele seien genannt: Acrylnitril, Styrol, Ethylen, Butadien, Propylen, Isobuten, Vinylacetat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Allylacetat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredibutylester, Fumarsäure, Itakonsäure, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw.

[0023] Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Copolymere 3 bis 96 Mol-% der Baugruppe a), 3 bis 96 Mol-% der Baugruppe b) und 0,05 bis 7,5 Mol-% der Baugruppe c), 0,01 bis 50 Mol-% der Baugruppe d) bezogen auf die Gesamtzahl der Monomereinheiten enthalten. Vorzugsweise verwendete Polymere enthalten 40 bis 80 Mol-% a), 15 bis 55 Mol-% b), 2 bis 30 Mol-% c) und 0,5 bis 10 Mol-% d).

[0024] Die Anzahl der Struktureinheiten in den erfindungsgemäßen Copolymeren ist nicht eingeschränkt und hängt sehr stark vom jeweiligen Anwendungsgebiet ab. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, die Anzahl der Struktureinheiten so einzustellen, daß die Copolymere ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 50 000 bis 5 000 000 aufweisen.

[0025] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt in an sich bekannter Weise durch Verknüpfung der die Strukturen a) bis d) und gegebenenfalls e) bildenden Monomere durch radikalische, ionische oder komplex koordinative Substanz-, Lösungs-, Gel-, Emulsions-, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation. Da es sich bei den erfindungsgemäßen Produkten um wasserlösliche oder wasserquellbare Copolymere handelt, ist die Polymerisation in wässriger Phase, die Polymerisation in umgekehrter Emulsion bzw. die Polymerisation in inverser Suspension bevorzugt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen erfolgt die Umsetzung als wässrige Lösungs- bzw. Gelpolymerisation oder als inverse Suspensionspolymerisation in organischen Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme von Radikalstartern. Wird das Verfahren in wässriger Phase durchgeführt, so ist insbesondere bei der Herstellung von Copolymeren im oberen Molekulargewichtsbereich, wie sie bspw. in Klebemörteln und im Unterwasserbeton verwendet werden, die Gelpolymerisation bevorzugt. Aufgrund äußerst hoher Lösungsviskositäten derartiger Produkte und des damit erforderlichen hohen Verdünnungsgrades ist eine Lösungspolymerisation aus wirtschaftlichen Gründen weniger günstig.

[0026] Die Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren, deren Molekulargewicht im unteren oder mittleren Bereich liegt (Anwendbarkeit in Putzen und Anstrichsystemen), kann demgegenüber durchaus in Form einer wässrigen Lösungspolymerisation erfolgen.

[0027] Die Umsetzung der Monomere wird bei Temperaturen von -20 bis 250 °C vorgenommen. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 120 °C unter Zuhilfenahme üblicher Radikalstarter wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, Azo-bis-(isobutyronitril) tert.-Butylhydroperoxid oder auf physikalischem Wege durch Bestrahlung oder elektrochemisch. Es ist ebenso möglich, die oben genannten Initiatoren mit Reduktionsmitteln wie Dibutylaminhydrochlorid, Na-Hydroxymethansulfonatdihydrat, Alkalimetallsulfiten und -metabisulfiten, Thioharnstoff, Übergangsmetallsalzen, die in der reduzierten Form vorliegen wie Eisen-2-sulfatheptahydrat u.a., zu Redoxsystemen zu kombinieren. Auch die Verwendung sonstiger Hilfsmittel, wie Molekulargewichtsreglern, z. B. Thioglykolsäure, Mercaptoethanol und Natriumhypophosphit, ist möglich.

[0028] Wird das Verfahren als wässrige Lösungspolymerisation durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation vorzugsweise bei 20 bis 100 °C, wobei die Monomerkonzentration der wässrigen Lösung bevorzugt auf 5 bis 20 Gew.-% eingestellt wird. Zur Durchführung der Polymerisation gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Sulfoalkylacrylamid in Form seiner handelsüblichen Säureform in Wasser gelöst, durch Zugabe eines Alkalimetallhydroxids neutralisiert, unter Rühren mit weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren sowie mit Puffern,

Molekulargewichtsreglern u.a. Polymerisationshilfsmitteln vermischt. Nach Einstellung des Polymerisations-pH-Wertes, der vorzugsweise zwischen 4 und 9 liegt, erfolgt eine Spülung des Gemisches mit einem Schutzgas wie Helium oder Stickstoff und anschließend die Aufheizung auf die entsprechende Polymerisationstemperatur. Die Polymerisation wird durch Zugabe des Polymerisationsinitiators gestartet und bis zum vollständigen Umsatz der Monomere weitergeführt. Die als viskose wässrige Lösungen anfallenden Copolymeren können direkt oder aber in getrockneter Form ihrer erfundungsgemäßen Verwendung zugeführt werden.

[0029] Wird zur Herstellung der Copolymeren das Verfahren der wässrigen Gelpolymerisation angewendet, so kann die Monomerkonzentration im Bereich von 15 bis 80 Gew.-% liegen. Bevorzugter Temperaturbereich sind 20 bis 100 °C. Es wird bevorzugt so wie bei der wässrigen Lösungspolymerisation verfahren, jedoch fällt das Copolymerisat aufgrund der verwendeten geringeren Wassermenge als Gel an, welches vorzugsweise als zerkleinertes und getrocknetes Pulver angewendet wird.

[0030] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Copolymerisation als inverse Suspensionspolymerisation der wässrigen Monomerphase in einem organischen Lösemittel. Hierbei wird bevorzugt so verfahren, daß man das in Wasser gelöste und ggf. neutralisierte Monomergemisch in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in welchem die wässrige Monomerphase nicht oder schwer löslich ist, polymerisiert. Vorzugsweise wird in Gegenwart von "Wasser in Öl"-Emulgatoren (W/O-Emulgatoren) und/oder Schutzkolloiden auf Basis nieder- oder hochmolekularer Verbindungen gearbeitet, die in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Monomere verwendet werden. Beispiele für derartige Stabilisatoren sind Hydroxypropylcellulose, Ethylcellulose, Methylcellulose, Celluloseacetabutyrat-mischether, Copolymeren aus Ethylen und Vinylacetat, Styrol und Butylacrylat, Polyoxyethylensorbitanmonooleat, -laurat, bzw. -stearat, Blockcopolymere aus Propylen- und Ethylenoxid u. a.

[0031] Als organische Lösemittel kommen u. a. in Frage lineare aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pantan, n-Hexan, n-Heptan, verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Isoparaffine), cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Decalin sowie Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol. Darüber hinaus eignen sich Alkohole, Ketone, Carbonsäureester, Nitroverbindungen, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe, Ether und viele andere Solventien. Bevorzugt sind solche organischen Lösemittel, die mit Wasser azeotrope Gemische bilden.

[0032] Die wasserlöslichen oder wasserquellbaren Copolymeren fallen zunächst in gelöster Form als feinverteilte wässrige Tröpfchen im organischen Suspensionsmedium an und werden vorzugsweise durch Entfernen des Wassers als feste kugelförmige Partikel im organischen Suspensionsmittel isoliert. Nach Abtrennung des Suspensionsmittels und Trocknung verbleibt ein granulatförmiger Feststoff, der direkt oder in vermahelter Form seiner erfundungsgemäßen Verwendung zugeführt wird.

[0033] Die erfundungsgemäßen Polymerverbindungen eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Baustoffsysteme, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten. Darüber hinaus sind sie in wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen anwendbar.

[0034] Die bevorzugten Einsatzmengen der erfundungsgemäßen Copolymeren liegen in Abhängigkeit von der Verwendungsart zwischen 0,05 und 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoff-, Anstrich- bzw. Beschichtungssystems.

[0035] Die Copolymeren besitzen ausgezeichnete wasserrückhaltende Eigenschaften auch bei relativ hohen Anwendungstemperaturen und verleihen pigmenthaltigen Anstrichstoffen, Putzen, Klebemörteln, Spachtelmassen, Fugenfüllern, Spritzbeton, Unterwasserbeton, Erdölbohrzementen u. a. hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften sowohl im Verarbeitungszustand als auch im erhärteten bzw. getrockneten Zustand (Haftzugfestigkeit von Klebemörtel nach Naßlagerung).

[0036] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1 (Lösungspolymerisation)

[0037] In einem 1 l-Polymerisationsreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Inertgasanschluß wurden 550 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 20,61 g (0,0994 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure zugegeben und bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Nach Zusatz von 0,50 g Citronensäurehydrat wurden unter Rühren und Kühlen 78,22 g 5 Gew.-%ige wässrige Natronlauge zugesetzt und ein pH-Wert von 4,60 eingestellt. Anschließend wurden nacheinander 20,61 g (0,2079 Mol) N,N-Dimethylacrylamid, 3,05 g (0,011 Mol) [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]trimethylammoniumchlorid (75 Gew.-%ige Lösung in Wasser) sowie 1,40 g (0,0017 Mol) Methylpolyethylen-glykol-750-methacrylat zugesetzt, wobei der pH-Wert auf 4,75 anstieg. Die Lösung wurde durch 30 minütige Spülung mit Stickstoff inertisiert und auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurden nacheinander 4,4 mg Eisensulfatheptahydrat und 0,76 g 30 Gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe einer Lösung aus 0,57 g Natriumhydroxymethansulfatdihydrat in 44,19 g Wasser gestartet. Es wurde 2 Stunden bei 40 °C gerührt, um die Polymerisation zu vervollständigen. Die hochviskose Lösung, die einen Feststoffgehalt von 6,3 Gew.-% aufwies, wurde im Vakuum eingeengt.

[0038] Es wurden 45 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Schlagmühle in einen pulve-

riegen Zustand überführt wurde.

Beispiel 2 (Gelpolymerisation)

5 [0039] In einem zylindrischen doppelwandigen 1 l-Polymerisationskolben wurden bei 25 °C 70,07 g (0,3381 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie 1,00 g Citronensäuremonohydrat in 350 g Wasser vorgelegt. Anschließend wurden unter Kühlen und Rühren 67,81 g 20 Gew.-%ige wäßrige Natronlauge zugegeben und ein pH-Wert von 4,50 eingestellt. Die klare Monomerlösung wurde mit 12,37 g (0,1248 Mol) N,N-Dimethylacrylamid, 9,41 g (0,0266 Mol) [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]-trimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-% in Wasser) und 0,95 g (0,0017 Mol) Allylpolyethylenlenglykol-550 versetzt. Das Gemisch wurde 35 Minuten mit Stickstoff gespült und daraufhin wurden nacheinander 8,8 mg Eisensulfatheptahydrat, 1,52 g 30 Gew.-%iges wäßriges Wasserstoffperoxid und 1,90 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Natriumhydroxymethansulfatdihydrat-Lösung zugegeben. Der Ansatz wurde unter Stickstoffspülung auf eine Innentemperatur von 40 °C aufgeheizt. Sofort nach Erreichen dieser Temperatur setzte die Polymerisation, erkennbar an einer starken Exothermie und einem merklichen Viskositätsanstieg, ein. Nach Erreichen des Temperaturmaximums von 65 °C wurde weitere 4 Stunden bei 40 °C Reaktormanteltemperatur getempert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

10 [0040] Das erhaltene wasserklare Gel wurde zerkleinert und bei 90 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der Vermahlung wurde ein weißes, sprödes Pulver in einer Ausbeute von 94,8 g erhalten.

20 Beispiel 3 (Inverse Suspensionspolymerisation)

25 [0041] In einem 500 ml-Vierhalskolben mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und Inertgasanschluß wurden 200 g Cyclohexan und 1,50 g Ethylcellulose (Ethoxylgehalt ca. 48,5 %, Substitutionsgrad ca. 2,50) vorgelegt. Nach 30 minütiger Inertisierung wurde der Reaktorinhalt auf die Rückflußtemperatur von 80 °C gebracht und über einen Zeitraum von 1 Stunde wurde eine wäßrige Lösung aus 38,80 g (0,1872 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 6,30 g (0,0636 Mol) N,N-Dimethylacrylamid, 4,05 (0,0092 Mol) [3-(Methacryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (50 Gew.-% in Wasser), 1,99 g (0,004 Mol) Methylpolyethylenglykol-500-monovinylether, 35,95 g 20 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge, 0,012 g 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und 5 g Wasser zugeführt. Nach Ende der Dosierung wurde noch weitere 2,5 Stunden bei 75 bis 80 °C kräftig gerührt und anschließend über einen Zeitraum von ca. 2 Stunden das Wasser azeotrop entfernt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in Form von sphärisch geformten Partikeln abfiltriert, mit wenig Cyclohexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

30 [0042] Es verblieben 54,3 g eines feinen glasartigen Granulates, welches durch Mahlung in ein weißes, feinkörniges Pulver überführt wurde.

35 Beispiel 4

40 [0043] Nach dem Verfahren einer wäßrigen Lösungspolymerisation wurde, analog Beispiel 1, ein Gemisch der folgenden Zusammensetzung polymerisiert:

45 5,51 g (0,0266 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, die mit 21,26 g 5 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge neutralisiert wurde.
 35,71 g (0,5024 Mol) Acrylamid
 7,39 g (0,0220 Mol) [2-(Acryloyloxy)-ethyltrimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-%ig)
 3,97 g (0,0047 Mol) Methylpolyethylenglykol-750-methacrylat
 11,2 mg Eisensulfatheptahydrat
 2,03 g 30 Gew.-%iges wäßriges Wasserstoffperoxid
 0,86 g Natriumhydroxymethansulfatdihydrat
 750 g Wasser.

50 [0044] Nach Entfernung des Wassers aus der hochviskosen Polymerlösung verblieben 49,8 g eines spröden, weißen Rückstandes, der durch Mahlung in ein Pulver überführt wurde.

Beispiel 5

55 [0045] Es wurde verfahren wie im Beispiel 2 (Gelpolymerisation) beschrieben, jedoch unter Einsatz des folgenden Polymerisationsgemisches:

15,00 g (0,0724 Mol) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, die mit

13,50 g 20 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge auf pH 4,5 neutralisiert wurde
150,00 g (1,7624 Mol) Methacrylamid
1,73 g (0,0049 Mol) [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]trimethylammoniummethosulfat (80 Gew.-% in Wasser)
0,49 g (0,0008 Mol) Methylpolyethylenglykol-500-maleinat
5 550 g Wasser.

[0046] Das Gemisch wurde inertisiert, auf 80 °C erwärmt und durch Zugabe von 0,0822 g Ammoniumperoxodisulfat wurde die Polymerisation gestartet. Es wurde 4 Stunden bei 80 °C getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

10 [0047] Das erhaltene wasserklare Gel wurde zerkleinert, getrocknet und gemahlen (Ausbeute: 165,9 g)

Beispiel 6

15 [0048] Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch wurde das dort verwendete N,N-Dimethylacrylamid durch 6,30 g (0,0636 Mol) N-Methyl-N-vinylacetamid ersetzt. Es wurden 52,9 g eines weißen, harten Pulvers erhalten.

Beispiel 7

20 [0049] Anstelle von N,N-Dimethylacrylamid im Beispiel 3 wurden 6,30 g (0,0567 Mol) N-Vinylpyrrolidon eingesetzt. Die Ausbeute des erhaltenen weißen, spröden Endproduktes lag bei 53,3 g.

Beispiel 8

25 [0050] Es wurde analog Beispiel 3 verfahren, jedoch wurde Toluol anstelle von Cyclohexan als organisches Suspensionsmittel benutzt. Als Initiator dienten 0,012 g Ammoniumperoxodisulfat. Die Polymerisation wurde bei 110 °C über einen Zeitraum von 5 Stunden durchgeführt. Nach dem vollständigen Entfernen des Wassers und der Abtrennung des Feststoffes vom Toluol wurde dieser mit wenig Toluol gewaschen, getrocknet und gemahlen. Es verblieben 56,0 g eines weißen Pulvers.

30 Beispiel 9

35 [0051] Die im Beispiel 3 beschriebene Synthese wurde wiederholt, jedoch wurde das dort verwendete Schutzkolloid Ethylcellulose durch eine Mischung aus 1,6 g Polyoxyethylen-20-sorbitanmonooleat und 0,8 g Sorbitanmonostearat ersetzt. Es wurde ein weißes Endprodukt in einer Menge von 54,0 g erhalten.

Beispiel 10

40 [0052] Analog der in Beispiel 3 angegebenen Verfahrensweise wurde als Suspensionsstabilisator eine Mischung aus 1,7 g Polyoxyethylen-20-sorbitanmonooleat, 0,1 g Ethylcellulose und 0,3 g eines Blockcopolymerisats aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) mit 20 Mol-% EO und einem Molekulargewicht von ca. 12 000 g/Mol verwendet. Die Ausbeute betrug 55,7 g.

Vergleichsbeispiel 1

45 [0053] Handelsübliche Methylhydroxypropylcellulose mit einer Lösungsviskosität von 790 mm²/s (gemessen als 1 %ige wäßrige Lösung bei 20°C nach Ubbelohde).

Vergleichsbeispiel 2

50 [0054] Hydroxyethylsulfoethylcellulose gemäß EP-A-0 554 749 (mit einer Lösungsviskosität von 1010 mm²/s bei 20°C, gemessen nach Ubbelohde).

Vergleichsbeispiel 3

55 [0055] Handelsübliche Methylhydroxyethylcellulose mit einer Lösungsviskosität von 1950 mm²/s (1 %ige Lösung, 20°C, gemessen nach Ubbelohde).

Anwendungsbeispiele

5 [0056] Die anwendungstechnische Beurteilung der erfindungsgemäßen Copolymeren erfolgte anhand von Testgemischen aus dem Bereich Maschinen- und Kombinationsputz sowie Fliesenklebemörtel.

10 [0057] Hierzu wurde praxisnah geprüft unter Einsatz gebrauchsfertig formulierter Trockenmischungen, denen die erfindungsgemäßen Additive bzw. die Vergleichsprodukte in fester Form zugemischt wurden. Im Anschluß an die Trockenvermischung wurde eine bestimmte Wassermenge zugegeben und mittels Handmixer intensiv verrührt (Dauer ca. 15 bis 45 Sekunden, je nach Anwendung). Anschließend wurde die Mischung zwischen 2 Minuten (Putz) und 15 Minuten (Klebemörtel) reifen gelassen und einer ersten visuellen Prüfung unterzogen. Danach erfolgte die normgerechte Bestimmung von Konsistenz (Ausbreitmaß gemäß DIN 18555, Teil 2), Luftporengehalt, Standfestigkeit (Abrutschen) eingelegter Fliesen (10 x 10 cm) nach 30 Sekunden, Wasserretention gemäß DIN 18555, Teil 7 und Erhärtungsverhalten (qualitativ).

15 [0058] Die Zusammensetzung des Maschinen- und Kombinationsputzes bzw. des Fliesenklebemörtels ist aus Tabelle 1 zu entnehmen.

20 [0059] Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 (Maschinenputz), 3 (Kombinationsputz) und 4 (Fliesenklebemörtel) dargestellt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Mörtelsysteme (in Gew.-%)				
	Komponente	Maschinenputz	Kombinationsputz	Klebemörtel
	Portlandzement	-	12,00 ¹⁾	36,00 ²⁾
25	Kalkhydrat	10,00	8,00	-
	Kalksteinsand (0,1 - 1 mm)	50,68	77,62	-
	Stuckgips (bzw. Gipshalbhydrat)	39,00	-	-
30	Quarzsand (0,05 - 0,4 mm)	-	-	56,90
	Weißpigment ³⁾	-	-	5,50
	Cellulosefasern ⁴⁾	-	-	0,50
	Dispersionspulver ⁵⁾	-	2,00	-
35	Abbindebeschleuniger ⁶⁾	-	-	0,80
	Luftporenbildner ⁷⁾	0,02	0,03	-
	Wasserrückhaltemittel	0,20	0,30	0,30
40	Abbindeverzögerer ⁸⁾	0,10	0,05	-

1) CEM II 32,5 R

2) CEM II 42,5 R

3) Ulmer weiß "Juraperle MHS"

4) Arbocel HHC 200

5) Mowilith DM 200

6) Calciumformiat

7) Hostapon OSB

8) Weinsäure

50

55

Tabelle 2

Verarbeitungs- und Erhärtungseigenschaften eines Maschinenputzes auf Kalk-Gips-Basis mit erfundungsgemäßen Copolymeren im Vergleich zu herkömmlichen Additiven						
Zusatzmittel (Beispiel-Nr.)	Lösungs-vis- kosität * (1 %; mm ² /s)	Wasser- menge (g)	Ausbreitmaß (cm)	Luftporen (Vol.-%)	Wasserreten- tion (%)	Härte nach 24 h (visuell)
1	490	690	14,3	19,3	98,7	hart
2	950	700	15,0	17,0	98,9	hart
3	1 870	770	13,9	20,9	99,4	hart
4	730	700	15,0	19,9	98,1	hart
5	800	700	13,9	16,4	98,9	hart
6	1 510	765	14,4	21,3	99,4	hart
7	1 320	715	15,0	20,0	99,3	hart
8	990	700	14,9	24,8	99,0	hart
9	1 700	790	14,1	25,2	98,8	hart
10	1 820	785	14,0	20,1	98,5	hart
Vergleich 1	790	715	14,2	23,7	98,0	hart
Vergleich 2	1 010	705	14,0	9,8	97,1	hart

* 20 °C, Ubbelohde, Lösungsmittel: H₂O

Dosierung: 0,20 Gew.-% (zuzüglich 0,02 Gew.-% Luftporenbildner)

Trockenmörtel: 2 000 g

Tabelle 3

Verarbeitungseigenschaften eines zementären Kombinationsputzes mit erfundungsgemäßen Copolymeren und Ver- gleichsprodukten				
Zusatzmittel (Beispiel- Nr.)	Wassermenge (g)	Ausbreitmaß (cm)	Luftporen (Vol.-%)	Wasserretention (%)
1	570	15,4	14,9	99,1
4	560	15,4	15,7	99,3
5	540	15,7	13,0	99,4
7	600	15,0	15,9	99,6
8	550	14,9	14,0	99,0
Vergleich 1	540	15,6	13,4	98,4
Vergleich 2	580	15,0	11,0	97,9

Dosierung: 0,30 Gew.-%
Trockenmörtel: 2 000 g

Tabelle 4

Verarbeitungseigenschaften eines Klebemörtels für Keramikfliesen, der mit erfindungsgemäßen und dem Stand der Technik entsprechenden Polymerisaten modifiziert wurde.					
Zusatzmittel (Beispiel-Nr.)	Wassermenge (g)	Ausbreitmaß (cm)	Luftporen (Vol.-%)	WasserRetention (%)	Abrutschen (nm)
2	540	14,9	13,0	97,8	1
3	560	14,6	15,8	98,4	0
6	530	15,0	14,2	97,9	0
7	540	15,2	12,7	98,0	1
8	530	15,0	13,7	97,4	1
9	540	14,6	15,9	98,2	0
10	570	14,7	16,9	98,3	0
Vergleich 2	530	15,6	10,9	97,7	2
Vergleich 3	540	14,9	17,0	98,1	1

Dosierung: 0,30 Gew.-%
Klebemörtel: 2 000 g

[0060] Darüber hinaus wurden die Abschlag- und Haftzugeigenschaften von Klebemörteln, die mit erfindungsgemäßen Copolymeren modifiziert waren, im Vergleich zu Formulierungen, die dem Stand der Technik entsprechen, ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Erhärtungseigenschaften von Fliesenklebern in Gegenwart erfindungsgemäßer Copolymeren im Vergleich zu herkömmlichen Zusatzmitteln				
Zusatzmittel (Beispiel-Nr.)	Abschlagwiderstand (qualitativ)	Kratzfestigkeit (visuell)	Benetzung (visuell)	Haftzugfestigkeit 28 d (N/mm ²)
2	hoch	gut - mittel	gut	1,04
3	sehr hoch	gut	sehr gut	1,57
6	sehr hoch	gut	sehr gut	1,63
7	sehr hoch	gut	sehr gut	1,11
8	hoch	gut	gut	0,99
9	sehr hoch	gut	sehr gut	1,50
10	sehr hoch	gut	sehr gut	1,06
Vergleich 2	hoch	gut	gut	0,89
Vergleich 3	mittel	gut - mittel	gut	0,82

Dosierung: 0,30 Gew.-%
Klebemörtel: 2 000 g

[0061] Schließlich wurde die WasserRetention der erfindungsgemäßen Produkte auch bei einer erhöhten Anwendungstemperatur von 40 °C in einem Maschinenputz bestimmt und mit den Resultaten der Prüfung herkömmlicher Additive auf Cellulosebasis verglichen. Hierzu wurden der Trockenmörtel, das Anmachwasser sowie die verwendeten Apparaturen durch sechsstündige Vorbehandlung auf 40 °C aufgeheizt. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse dieser Tests.

Tabelle 6

WasserRetention erfundungsgemäßer Copolymeren in Maschinenputzen bei erhöhter Temperatur im Vergleich zum Stand der Technik						
Zusatzmittel (Beispiel-Nr.)	Lösungsvisko- sität * (1 %, mm ² /s)	Wasser (g)	20 °C		40 °C	
			Ausbreitmaß (cm)	Wasserreten- tion (%)	Ausbreitmaß (cm)	Wasserreten- tion (%)
1	490	690	14,3	98,7	13,7	98,0
3	1 870	770	13,9	99,4	13,6	98,4
6	1 510	765	14,4	99,4	13,9	98,9
8	990	700	14,9	99,0	14,1	98,6
9	1 700	790	14,1	98,8	13,5	98,8
10	1 820	785	14,0	98,5	13,9	98,7
Vergleich 1	790	715	14,2	98,0	13,4	97,1
Vergleich 2	1 010	705	14,0	97,1	13,9	89,0

* 20 °C, Ubbelohde, H₂O

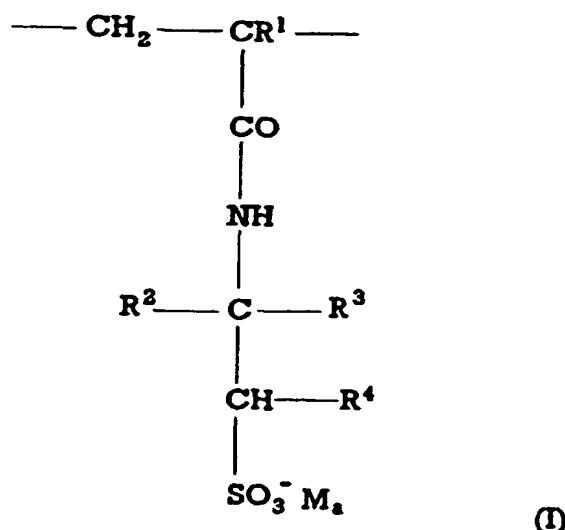
Dosierung: 0,20 Gew.-% (zuzüglich 0,02 Gew.-% Luftporenbildner)

Trockenmörtel: 2 000 g

Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder wasserquellbare sulfogruppenhaltige Copolymeren enthaltend

a) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel I



55

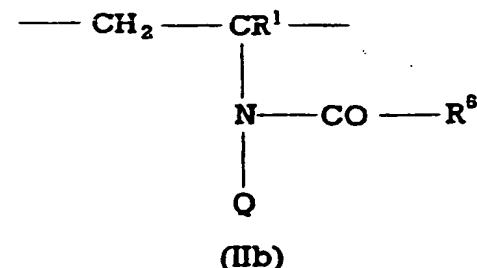
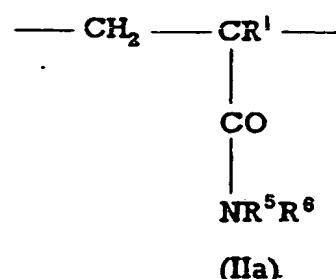
wobei

5 R¹ = Wasserstoff oder Methyl

R², R³, R⁴ = jeweils unabhängig Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, Arylrest mit 6-14 C-Atomen, der ggf. mit C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert sein kann, M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium und/oder ein organischer Aminrest a = 1/2 oder 1

10 bedeuten,

15 b) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Strukturformel IIa und/oder IIb

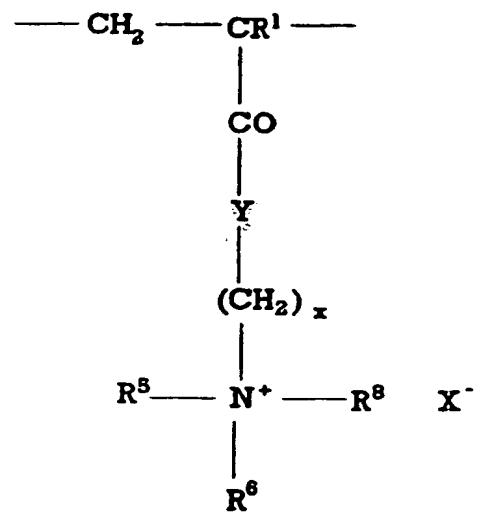


25 worin R⁵ und R⁶ = jeweils unabhängig Wasserstoff, ggf. substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen und Q = Wasserstoff sowie -CHR⁵R⁷ bedeuten sowie im Falle von Q ≠ H R⁵ und R⁶ in IIb zusammen eine -CH₂-(CH₂)_y- Methylengruppe mit y = 1 bis 4 bilden,

30 R⁷ = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen, -COOH oder -COO⁻M_a darstellt und

R¹, M und a die oben genannten Bedeutungen besitzen,

35 c) 0,05 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel III



55

worin

Y = O₂NH oder NR⁵

$R^8 = R^5$ bzw. R^6

X = Anion, insbesondere Halogenid ist, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder C₁- bis C₄-Alkylsulfonat

x = 1 bis 6

5 und R¹, R⁵ und R⁶ die oben genannten Bedeutungen besitzen,

d) 0,01 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel IV



15

20 (IV)

mit

25 Z = -COO(C_mH_{2m}O)_n-R⁵, -(CH₂)_p-O(C_mH_{2m}O)_n-R⁵

m = 2 bis 4

n = 0 bis 200

p = 0 bis 20

30 und R¹ die oben genannte Bedeutung besitzt.

2. Copolymeren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation ausgewählt aus Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium ist.
- 35 3. Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß M ein organischer Aminrest ausgewählt aus substituierten Ammoniumgruppen ist, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C₁- bis C₂₀-Alkylaminen, C₁- bis C₂₀-Alkanolaminen, C₅- bis C₈-Cycloalkylaminen und C₆- bis C₁₄-Arylaminen.
- 40 4. Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kohlenwasserstoff- oder Arylreste von R⁵ und R⁶ mit Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sind.
- 45 5. Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß X = Chlor oder Brom darstellt.
- 50 6. Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie noch zusätzlich 0,0001 bis 50 Mol-% der Baugruppen e) enthalten, die sich von mono-, di- und triolefinischen polymerisationsfähigen Verbindungen ableiten.
- 55 7. Copolymeren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die diolefinischen Verbindungen ausgewählt sind aus Diacrylat- oder Dimethylacrylatestern.

8. Copolymeren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß als triolefinische Monomere Trimethylolpropantriacrylat und Triallylisocyanurat eingesetzt werden.
- 5 9. Copolymeren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die monoolefinischen Verbindungen ausgewählt sind aus Acryl- oder Vinylderivaten.
- 10 10. Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie aus 40 bis 80 Mol-% der Baugruppe a), 15 bis 55 Mol-% der Baugruppe b), 2 bis 30 Mol-% der Baugruppe c) und 0,5 bis 10 Mol-% der Baugruppe d) bestehen.
- 15 11. Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 50 000 bis 5 000 000 aufweisen.
- 20 12. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine wäßrige Lösemittel- oder Gelpolymerisation oder eine inverse Suspensionspolymerisation in organischen Lösemitteln in Anwesenheit der benötigten Monomere bei Temperaturen von -20 bis 250 °C durchgeführt wird.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine radikalische Polymerisation erfolgt.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine wäßrige Lösemittelpolymerisation bei 20 bis 100 °C und einer Monomerkonzentration von 5 bis 20 Gew.-% durchführt.
- 35 15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den pH-Wert auf einen Wert zwischen 4 und 9 einstellt.
- 40 16. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine wäßrige Gelpolymerisation bei Temperaturen von 20 bis 100 °C und einer Monomerkonzentration von 15 bis 80 Gew.-% durchführt.
- 45 17. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine inverse Suspensionspolymerisation in einem organischen Lösemittel in Gegenwart von Wasser-in-Öl-(W/O)-Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden durchführt.
- 50 18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß die W/O-Emulgatoren und/oder Schutzkolloide in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Monomer vorliegen.
- 55 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als organische Lösemittel aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.
20. Verwendung der Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Zusatzmittel für wäßrige Baustoffsysteme, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten.

21. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Zusatzmittel für wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 und 21,

**5 dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymere in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoff-, Anstrich- bzw. Beschichtungssystems eingesetzt werden.**

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	WO 90 12822 A (ALCO CHEMICAL CORP) 1. November 1990 * Beispiel 2 * * Ansprüche * ---	1-6	C08F220/58 C08F220/54 C08F220/60 C08F220/34 C08F226/02 C08F210/14 C08F216/14 C08F246/00 C04B24/16		
Y	US 5 109 042 A (STEPHENS MICHAEL) 28. April 1992 * Beispiele * * Anspruch 1 * ---	1-22			
Y	EP 0 487 975 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 3. Juni 1992 * Beispiele * * Ansprüche * ---	1-22			
A	EP 0 448 717 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2. Oktober 1991 * Ansprüche * ---	1-22			
A	EP 0 757 998 A (SHOWA DENKO KK) 12. Februar 1997 * Ansprüche 1,2,14 * ---	1-22	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)		
A	US 5 362 829 A (KINOSHITA MITSUO ET AL) 8. November 1994 * Anspruch 1 * ---	1-22	C08F C04B		
		-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	10. Juni 1999	Pollio, M			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 3065

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 084 (C-572), 27. Februar 1989 & JP 63 270332 A (KYORITSU YUKI CO LTD), 8. November 1988 * Zusammenfassung * & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 22, 29. Mai 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 198234, * Zusammenfassung * Acrylamide, methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride copolymer is reported as thickening agent for concrete.</p> <p>-----</p>	1-22	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	10. Juni 1999		Pollio, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 3065

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-06-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9012822	A	01-11-1990		US 5032295 A AU 4414089 A DE 68925039 D DE 68925039 T EP 0491686 A		16-07-1991 16-11-1990 18-01-1996 25-04-1996 01-07-1992
US 5109042	A	28-04-1992		CA 1317452 A CN 1016162 B DK 156088 A EG 18722 A GB 2202526 A, B IN 169892 A MX 169718 B NO 179971 B SE 469695 B SE 8801042 A US 5153240 A US 5260391 A US 5294651 A		11-05-1993 08-04-1992 24-09-1988 30-06-1994 28-09-1988 04-01-1992 20-07-1993 14-10-1996 23-08-1993 24-09-1988 06-10-1992 09-11-1993 15-03-1994
EP 0487975	A	03-06-1992		US 5075399 A CA 2054562 A DE 69117446 D DE 69117446 T ES 2083502 T JP 4285613 A MX 9102080 A US 5116921 A		24-12-1991 16-05-1992 04-04-1996 11-07-1996 16-04-1996 09-10-1992 01-01-1993 26-05-1992
EP 0448717	A	02-10-1991		CA 2037058 A, C DE 69023896 D WO 9101282 A US 5476885 A US 5854318 A		26-01-1991 11-01-1996 07-02-1991 19-12-1995 29-12-1998
EP 0757998	A	12-02-1997		JP 9052749 A CA 2182820 A		25-02-1997 09-02-1997
US 5362829	A	08-11-1994		JP 2628486 B JP 6206750 A CA 2107267 A DE 69306717 D DE 69306717 T EP 0590983 A KR 9604379 B		09-07-1997 26-07-1994 31-03-1994 30-01-1997 15-05-1997 06-04-1994 02-04-1994

This Page Blank (USP '3)